

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3511428 A1

Cl. 4:

C 07 C 47/02

C 07 C 45/49

(21) Aktenzeichen: P 35 11 428.2
(22) Anmeldestag: 29. 3. 85
(23) Offenlegungstag: 2. 10. 86

DE 3511428 A1

(71) Anmelder:

Ruhrchemie AG, 4200 Oberhausen, DE

(72) Erfinder:

Cornils, Boy, Dipl.-Chem. Dr., 4220 Dinslaken, DE;
Bahrmann, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 4236
Hamminkeln, DE; Lipps, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.;
Konkol, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4200 Oberhausen,
DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen mit CO/H₂ in Gegenwart eines wasserlöslichen, Rhodium enthaltenden Katalysatorsystems beschrieben. Die Umsetzung läuft bei 0,1 bis 10 MPa und 20-160°C ab. Auf das Reaktionsgemisch, bestehend aus wässriger Katalysatorphase, Olefin, Synthesegas und gegebenenfalls gebildeten Endprodukten wirkt Ultraschall ein.

DE 3511428 A1

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI

08. 86 608 040/313

6/80

3511428

Oberhausen 11, 27.03.85

PLD bin.-frch R 1985

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 11

Patentansprüche

- (1) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 3 bis 21 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung von Olefinen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Wasser und einer wasserlöslichen, Rhodium enthaltenden Komplexverbindung als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 160 °C und Drücken von 0,1 bis 10 MPa durchführt, wobei die wäßrige Phase je kg 0,1 bis 15 mmol der wasserlöslichen Rhodiumkomplexverbindung enthält, das Volumenverhältnis von wäßriger zu organischer Phase 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt, auf das Reaktionsgemisch Ultraschall einwirkt und gegebenenfalls gerührt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 80 - 140 °C durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Drücken von 1 bis 5 MPa durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen-Verhältnis von wäßriger zu organischer Phase 20 10 : 1 bis 100 : 1 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Rhodium enthaltenden Komplexverbindung in der wäßrigen Phase 0,8 - 12,0 mmol/kg beträgt.

BEST AVAILABLE COPY

2
3511428

Oberhausen 11, 27.03.85

PLD bin-frch R 1985

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 11

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart wasserlöslicher Rhodium-Komplexkatalysatoren.

Es ist bekannt, durch Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff Aldehyde und Alkohole herzustellen. Die Reaktion wird durch Hydridometallcarbonyle, vorzugsweise solcher der Metalle der 8. Gruppe des Periodensystems, katalysiert. Neben Kobalt, das als Katalysatormetall in großem Umfang technische Anwendung findet, gewinnt in letzter Zeit Rhodium zunehmende Bedeutung. Im Gegensatz zu Kobalt gestattet Rhodium, die Reaktion bei niedrigem Druck durchzuführen; darüber hinaus werden vorzugsweise geradkettige n-Aldehyde und nur in untergeordnetem Maße iso-Aldehyde gebildet. Schließlich ist auch die Hydrierung der Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen bei Anwendung von Rhodium-Katalysatoren deutlich niedriger als bei Anwendung von Kobalt-Katalysatoren.

Bei den in der Technik eingeführten Verfahren wird der Rhodium-Katalysator in Form modifizierter Hydridorhodiumcarbonyle eingesetzt, die zusätzliche Liganden, die auch im Überschuß vorhanden sein können, enthalten. Besonders bewährt haben sich als Liganden tertäre Phosphine oder Phosphite. Ihre Anwendung ermöglicht, den Reaktionsdruck auf Werte unter 300 bar (30 MPa) zu senken.

Probleme wirft bei diesem Verfahren jedoch die Abtrennung der Reaktionsprodukte und die Wiedergewinnung der im Reaktionsprodukt homogen gelösten Katalysatoren auf. Im allgemeinen destilliert man hierzu das Umsetzungsprodukt aus dem Reaktionsgemisch ab. In der

Praxis kann dieser Weg wegen der thermischen Empfindlichkeit der gebildeten Aldehyde und Alkohole aber nur bei der Hydroformylierung niedriger Olefine, d.h. Olefine mit bis zu etwa 5 Kohlenstoffatomen im Molekül, beschritten werden. Außerdem hat sich gezeigt,

5 daß die thermische Belastung des Destillationsgutes auch zu erheblichen Katalysatorverlusten durch Zersetzung der Rhodiumkomplexverbindungen führt.

Die geschilderten Mängel werden durch Anwendung von Katalysatorsystemen vermieden, die in Wasser löslich sind.

- 10 Derartige Katalysatoren sind z.B. in der DE-PS 26 27 354 beschrieben. Die Löslichkeit der Rhodiumkomplexverbindungen wird hierbei durch Verwendung von sulfonierte Triarylphosphinen als Komplexbestandteil erreicht. Die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsprodukt nach Beendigung der Hydroformylierungsreaktion
- 15 erfolgt bei dieser Verfahrensvariante einfach durch Trennung von wässriger und organischer Phase, d.h. ohne Destillation und damit ohne zusätzliche thermische Verfahrensschritte. Neben sulfonierten Triarylphosphinen werden als Komplexbestandteile wasserlöslicher Rhodiumkomplexverbindungen auch carboxylierte Triarylphosphine
- 20 eingesetzt.

Die Reaktion des Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff läuft in der wässrigen, den Katalysator enthaltenden Phase ab.

- Während bei niederen Olefinen wie Ethylen und Propylen der Umsatz so hoch wie bei den bekannten Verfahren ist, fällt er bei Verwendung höherer Olefine merklich ab, so daß beispielsweise 1-Hexen
- 25 oder 1-Decen nur in unbefriedigendem Maße reagieren.

Verursacht wird diese Umsatzminderung vermutlich dadurch, daß die Löslichkeit und damit die Konzentration der Olefine in der wässrigen Phase mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome abnimmt. Eine

Erhöhung der Rührintensität zur besseren Verteilung des Olefins in der wässrigen Phase bringt nur eine geringe Erhöhung des Umsatzes.

- In Nachr. Chem. Tech. Lab. 31 (1983) 10,798 ff. wird über die Anwendung von Ultraschall in der organischen Synthese berichtet. Ultraschall beschleunigt unter anderem heterogene Reaktionen, insbesondere solche, an denen Feststoffe und Flüssigkeiten beteiligt sind. Als Beispiele werden neben anderen Umsetzungen die partielle Reduktion von symmetrischen oder unsymmetrischen alpha,alpha-Dibromketonen mit Hilfe von Quecksilber, die 2-Phasen-Verseifung von Estern, die Bildung von Organolithium- und Grignardverbindungen und die Synthese von Lithiumorganocupraten genannt. Über die Anwendung von Ultraschall auf Dreiphasensysteme an denen auch eine gasförmige Phase beteiligt ist, wird nicht berichtet.
- Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Bildung von Aldehyden aus Olefinen, insbesondere solche mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 - 20 Kohlenstoffatomen, durch Hydroformylierung erlaubt, wobei ein hoher Umsatz des Ausgangsolefins je Zeiteinheit bei gegebener Katalysatormenge zum gewünschten Endprodukt sichergestellt wird.
- Die vorstehend skizzierte Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 3 - 21 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Wasser und einer wasserlöslichen, rhodiumenthaltenden Komplexverbindung als Katalysator. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 20 - 160 °C und Drücken von 0,1 - 10 MPa durchführt, wobei die wässrige Phase je kg 0,1 - 15 mmol der wasserlöslichen Rhodiumkomplexverbindung enthält, das Volumverhältnis von wässriger zu organischer Phase 1 : 1 bis 100 : 1 beträgt, auf das Reaktionsgemisch Ultraschall einwirkt und gegebenenfalls gerührt wird.

Obgleich durch Einwirkung von Ultraschall auf das aus flüssiger organischer und wässriger und zusätzlich noch gasförmiger Phase bestehende Reaktionssystem eine intensive Durchmischung der flüssigen Reaktanten erreicht wird, war nicht vorauszusehen, daß eine Erhöhung

5 des Umsatzes eintritt, denn es ist bekannt, daß Ultraschall die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten herabsetzt und die Entgasung von Flüssigkeiten beschleunigt. Darüberhinaus mußte befürchtet werden, daß der Katalysator der Einwirkung von Ultraschall nicht standhält.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß durch den Ultraschall in Mikro-
10 bereichen Stoßwellen auftreten, die zur sehr hohen Drücken und Temperaturen führen können. Berücksichtigt man, daß bereits die thermische Belastung bei der Destillation zur Zersetzung des Katalysators führt, war zu erwarten, daß auch Ultraschall eine Zerstörung des Katalysators herbeiführt.

15 Die Umsetzung der Ausgangsstoffe erfolgt in einem mit Rührvorrichtung ausgerüsteten Druckreaktor aus Metall oder Glas. Ihm werden die Reaktanten, d.h. Olefin und Synthesegas, sowie die wässrige Katalysatorlösung gemeinsam oder getrennt, zugeführt. Der Einsatz von Verteilungsvorrichtungen wie Siebböden oder Fritten für die gasförmigen Komponenten hat sich
20 bewährt. Es ist auch möglich, Rührung und Verteilung der gasförmigen Reaktionspartner miteinander zu kombinieren, z.B. durch Verwendung eines Begasungsührers.

Als Ultraschallsender können handelsübliche Ultraschallreinigungsgeräte verwendet werden. Als Reaktoren eignen sich in diesem Fall auch Glas-
25 gefäße. Die Übertragung der Schallenergie erfolgt hierbei durch Vermittlung niedrigviskoser Flüssigkeiten. Diese Art der Verfahrensführung ist jedoch auf Umsetzungen bei niedrigen Drücken beschränkt.

Zur Durchführung der Reaktion bei höheren Drücken setzt man entsprechend dimensionierte Ultraschalltauchschwinger direkt in das Reaktionsgefäß ein.
30 Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß die Schallenergie unmittelbar auf

das Reaktionsgemisch einwirkt, so daß Leistungsverluste, wie bei der Verwendung von Überträgerflüssigkeiten nicht auftreten. Tauchschwinger können sowohl in Rührautoklaven und größeren Rührreaktoren als auch in Strömungsrohren eingeführt werden.

- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen Katalysatoren sind Komplexverbindungen des Rhodiums, die neben Kohlenmonoxid und Wasserstoff sulfonierte oder carboxylierte Phosphine enthalten. Bevorzugt sind sulfonierte oder carboxylierte Triarylphosphine, insbesondere Triphenylphosphine oder Trinaphthylphosphine. Es ist nicht erforderlich, daß alle drei Arylreste Sulfonsäuregruppen oder Carboxylgruppen tragen. Es hat sich gezeigt, daß bereits eine Sulfonsäuregruppe oder eine Carboxylgruppe im Phosphinmolekül der Komplexverbindung eine ausreichende Wasserlöslichkeit verleiht. Der Katalysator kann dem Reaktionsgemisch präformiert zugesetzt werden. Es ist aber auch möglich, ihn *in situ* zu bilden. Besonders bewährt hat es sich, die wasserlöslichen Phosphine im Überschuß einzusetzen. Bevorzugt wendet man je g-Atom-Rhodium 5 bis 100 mol des Phosphins an.

- 20 Die Konzentration der als Katalysator eingesetzten Rhodium-Komplexverbindung in der wässrigen Phase beträgt 0,1 - 15 mmol und vorzugsweise 0,8 - 12 mmol je kg wässriger Phase.

Das Volumverhältnis von wässriger zu organischer Phase ist 1 : 1 bis 100 : 1. Besonders bewährt hat sich ein Volumverhältnis von 10 : 1 bis 100 : 1.

- 25 Die Umsetzung der Reaktanten erfolgt bei 20 - 160 °C, bevorzugt 80 - 140 °C unter Drücken von 0,1 bis 10 MPa, vorzugsweise 1 - 5 MPa.

- 30 Das für die Hydroformylierung verwendete Synthesegas enthält Kohlenmonoxid und Wasserstoff zweckmäßigerweise im Volumverhältnis 1 : 1. Es ist aber auch möglich, dieses Verhältnis zu variieren und Gasgemische einzusetzen, die kohlenmonoxid- oder wasserstoffreicher sind.

BAD ORIGINAL

Die neue Arbeitsweise eignet sich besonders zur Umsetzung von Olefinen mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen zu den um ein Kohlenstoffatom reichereren Aldehyden. Beispiele für geeignete Olefine sind Buten, Penten, Hexen, Diisobutylen, Tripropylen, Decen, Dicyclopentadien, Undecen, Dodecen, Tetrapropylen, Pinen, Limonen, Terpinen, Camphen, Ölsäure, Ölsäureester, Elaidinsäure und Elaidinsäureester.

Nachstehend wird die Erfindung durch eine Reihe Beispiele beschrieben. Als Maß für den Umsatz wird die Turn-Over-Number (TON) verwendet. Sie ist definiert durch den Ausdruck

$$\text{TON} = \frac{\text{mmol Aldehyd}}{\text{mg-Atom Rh} \times t} \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

Die Abkürzung TPPTS steht für das Natriumsalz des Triphenylphosphin-trisulfonats.

Beispiel 1

15 In ein Glasgefäß werden 0,218 mmol (400 mg) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, gelöst in 200 ml Wasser und 200 g n-Hexen-1 gegeben. Durch das intensiv gerührte Gemisch werden bei 30 °C und unter Normaldruck während 7 Stunden 60 l /h Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) geleitet. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man 6,29 mmol 20 n-Heptanal und 1,11 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt $0,08 \text{ min}^{-1}$.

Beispiel 2

Die nach Abtrennung der organischen Phase zurückgehaltene wässrige Katalysatorlösung des Beispiels 1 wird mit 200 g n-Hexen-1 versetzt. Unter den Bedingungen des Beispiels 1, jedoch bei zusätzlicher Einwirkung von Ultraschall einer Frequenz von 35 kHz, leitet man durch das Gemisch während 15 Stunden 60 l/h Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$). Nach gaschromatographischer Analyse

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -

erhält man 30,6 mmol n-Heptanal und 5,4 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt $0,183 \text{ min}^{-1}$. Sie ist damit gegenüber Beispiel 1 um das 2,3 fache gestiegen.

Beispiel 3 (Vergleichsversuch)

- 5 In einem Glasautoklaven, der mit Rührer, Temperaturmeßvorrichtung und Probenahmestutzen versehen ist, werden 0,33 mmol (600 mg) HRh(CO)(TPPTS)_3 gelöst in 180 g Wasser mit 200 g n-Hexen-1 versetzt. Mit Synthesegas ($\text{CO : H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von
10 1 MPa ein und lässt unter Röhren (Drehzahl: 500 min^{-1}) bei 35°C 3 h reagieren. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man 30,3 mmol n-Heptanal und 7,6 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 0,637.

Beispiel 4

- 15 Die wässrige Katalysatorlösung aus Beispiel 3 wird mit 300 g n-Hexen-1 versetzt. Unter den Bedingungen des Beispiels 3 wird das Gemisch während 5 Stunden Reaktionszeit zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Man erhält 115 mmol n-Heptanal und 29 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 1,45.

20 Beispiel 5 (Vergleichsversuch)

- In einem 2 l-Stahlautoklaven, versehen mit Rührer, Temperaturmeßvorrichtung und Probenahmestutzen befinden sich zwei handelsübliche Tauchschwinger, die 23 sowie 40 kHz Ultraschall erzeugen. Ihre Leistungsaufnahme beträgt je 300 Watt. Der Reaktor wird
25 mit 2 mmol (3,674 g) HRh(CO)(TPPTS)_3 , gelöst in 600 g Wasser, und 600 g n-Hexen-1 beschickt. Mit Synthesegas ($\text{CO : H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von 1 MPa ein und lässt unter Röhren (Drehzahl: 500 min^{-1}) bei 35°C ohne Einwirkung von Ultraschall 5 Stunden
30 reagieren. Man erhält 389 mmol n-Heptanal und 97 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 0,81.

Beispiel 6

- Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 5 wird in der unter Beispiel 5 beschriebenen Apparatur weitere 3 Stunden zusätzlich mit Ultraschall (Leistungsaufnahme der Tauchschwinger: 2 x 300 Watt) 5 behandelt. Mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von 1 MPa ein und lässt unter Röhren (Drehzahl: 500 min^{-1}) bei 35°C reagieren. Man erhält weitere 861 mmol n-Heptanal und 189 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 2,92.

10 Beispiel 7 (Vergleichsversuch)

- Die wässrige Katalysatorlösung aus Beispiel 6 wird mit 600 g n-Hexen-1 versetzt. Mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von 2,5 MPa ein und lässt unter Röhren (Drehzahl: 15 500 min^{-1}) bei 35°C 3 Stunden reagieren. Man erhält 945 mmol n-Heptanal und 222 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 3,24.

Beispiel 8

- Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 7 wird unter den Bedingungen 20 des Beispiels 7 während 30 Minuten zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Es bilden sich weitere 554 mmol n-Heptanal und 136 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 11,34.

Beispiel 9 (Vergleichsversuch)

- Die wässrige Katalysatorlösung aus Beispiel 8 wird mit 600 g 25 n-Hexen versetzt und analog Beispiel 7, aber unter einem Druck von 5 MPa ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), umgesetzt. Nach einer Stunde Reaktionsdauer werden 462 mmol n-Heptanal sowie 102 mmol 2-Methylhexanal erhalten. Die TON beträgt 4,70.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 10

Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 9 wird unter den Bedingungen des Beispiels 9, während 30 Minuten zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Es werden weitere 722 mmol n-Heptanal und 180 mmol

- 5 2-Methylhexanal erhalten. Die TON beträgt 5,04.

Beispiel 11 (Vergleichsversuch)

200 g Diisobutylen und 0,330 mmol (600 mg) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, gelöst in 200 g Wasser, werden in einen Glasautoklaven gegeben.

- 10 Mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von 1 MPa ein und lässt unter Rühren (Drehzahl: 400 min^{-1}) bei 35°C 4 Stunden reagieren. Die Bildung von Aldehyden lässt sich gaschromatographisch nicht nachweisen.

- 15 Unter den gleichen Bedingungen, jedoch mit auf 1900 min^{-1} erhöhter Drehzahl, wird das Gemisch weitere 4 Stunden umgesetzt. Man erhält 0,053 mmol C_9 -Aldehyde. Die TON beträgt $6,7 \times 10^{-4}$.

Beispiel 12

- 20 Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 11 wird unter den Bedingungen des Beispiels 11 während 4 Stunden zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Man erhält weitere 0,76 mmol C_9 -Aldehyde. Die TON beträgt $9,6 \times 10^{-3}$

Präformierung einer Rh-TPPTS -Lösung mit CO/H_2

- 25 In einem 5 l-Stahlautoklaven werden 987 mmol (561 g) TPPTS, sowie 14,58 mmol (1,5 g Rh) Rhodiumacetat, gelöst in 3 kg Wasser, vorgelegt. Diese Lösung wird 3 h bei 125°C mit Synthesegas

($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) bei einem Druck von 2,5 MPa behandelt.

Das P : Rh-Verhältnis beträgt 67 : 1. Die Lösung enthält 500 ppm Rhodium. Sie wird in den Beispielen 13 - 16 verwendet.

Beispiel 13 (Vergleichsversuch)

180 g der präformierten Rh-TPPTS-Katalysator-Lösung und 200 g n-Hexen-1 werden in einen Glasautoklaven gegeben. Mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von 1 MPa ein und lässt unter Röhren bei 120°C 5 Stunden reagieren. Es werden 111,4 mmol n-Heptanal und 1,1 mmol 2-Methylhexanal erhalten. Die TON beträgt 0,43.

Beispiel 14

- 10 Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 13 wird unter den Bedingungen des Beispiels 13 zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Nach 5 Stunden Reaktionsdauer erhält man weitere 279 mmol n-Heptanal und 3 mmol 2-Methylhexanal.
Die TON beträgt 1,075.

15 Beispiel 15 (Vergleichsversuch)

- In dem Stahlautoklaven des Beispiels 5, der mit zwei Tauchsiegeln bestückt ist, werden 600 g der präformierten Rh-TPPTS-Katalysatorlösung und 600 g n-Hexen-1 vorgelegt. Mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), das im Maße seines Verbrauches nachgeliefert wird, stellt man einen Druck von 2,5 MPa ein und lässt unter Röhren bei 120°C 3 Stunden reagieren. Man erhält 114 mmol n-Heptanal und 2 mmol 2-Methylhexanal. Die TON beträgt 0,74.

Beispiel 16

- 25 Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 15 wird unter den Bedingungen des Beispiels 15 während 2 Stunden zusätzlich mit Ultraschall (Leistungsaufnahme der Tauchsiegele 2 x 300 Watt) behandelt. Man erhält weitere 616 mmol n-Heptanal und 6 mmol 2-Methylhexanal.
Die TON beträgt 1,78.